

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-149746

(43)Date of publication of application : 03.07.1987

(51)Int.Cl.

C08L 67/02

C08G 59/32

C08G 59/32

C08L 67/02

(21)Application number : 60-290762

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 25.12.1985

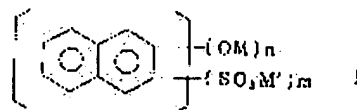
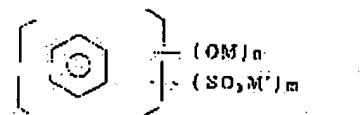
(72)Inventor : KAMIMOTO YOSHINORI  
HANADA YOSHIKI

## (54) POLYESTER COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a polyester resin compsn. which has excellent melt stability during molding and gives molding which scarcely forms flash, by mixing polyethylene terephthalate having a high intrinsic viscosity with a high-molecular polyglycidyl methacrylate.

CONSTITUTION: 90W99.99wt% polyethylene terephthalate (A) having an intrinsic viscosity of 0.35 or above, contg. 0.05W5wt% compd. of formula I or II (wherein M, M' are each an alkali metal; n, m are each 1W2) is mixed with 10W0.01wt% polyglycidyl (meth)acrylate (B) having an MW of 900 or above to obtain the desired polyester resin compsn. The component B can be obtd. by radical-polymerizing a soln. of glycidyl methacrylate monomer in the presence of a catalyst. If desired, an aliph. polyester having an MW of 2,000 or above, a reinforcing agent (e.g., glass fiber), etc., may be used in addition to the components A and B.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

JP62149746 A

POLYESTER COMPOSITION

ASAHI CHEM IND CO LTD

Abstract:

PURPOSE: To provide a polyester resin compsn. which has excellent melt stability during molding and gives molding which scarcely forms flash, by mixing polyethylene terephthalate having a high intrinsic viscosity with a high-molecular polyglycidyl methacrylate. CONSTITUTION: 90W99.99wt% polyethylene terephthalate (A) having an intrinsic viscosity of 0.35 or above, contg 0.01W0.01wt% compd. of formula I or II (wherein M, M' are each an alkali metal; n, m are each 1W2) is mixed with 10W0.01wt% polyglycidyl (meth)acrylate (B) having an MW of 900 or above to obtain the desired polyester resin compsn. The component B can be obtd. by radical-polymerizing a soln. of glycidyl methacrylate monomer in the presence of a catalyst. If desired, an aliph. polyester having an MW of 2,000 or above, a reinforcing agent (e.g., glass fiber), etc., may be used in addition to the components A and B.

COPYRIGHT: (C)1987,JPO&Japio

Inventor(s):

KAMIMOTO YOSHINORI

HANADA YOSHIAKI

Application No. 60290762 JP60290762 JP, Filed 19851225, A1 Published 19870703

Int'l Class: C08L06702

C08G05932 C08G05932 C08L06702

Patents Citing This One No US, EP, or WO patent/search reports have cited this patent.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-149746

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)7月3日

C 08 L 67/02

LPB

A-6516-4J

C 08 G 59/32

NJX

6561-4J

C 08 L 67/02

LNZ

B-6516-4J

審査請求 未請求 発明の数 2 (全8頁)

⑮ 発明の名称 ポリエステル組成物

⑯ 特 願 昭60-290762

⑰ 出 願 昭60(1985)12月25日

⑱ 発 明 者 神 本 芳 徳 延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成工業株式会社内

⑲ 発 明 者 花 田 義 昭 延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成工業株式会社内

⑳ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

ポリエステル組成物

## 2. 特許請求の範囲

(1)(A) 固有粘度 0.35 以上のポリエチレンテレフタレート 80 重量%以上

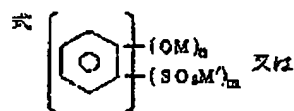
(B) 分子量 900 以上のポリグリシジルメタアクリレート 0.01~10 重量%

(C) 強化材 0~60 重量%を配合して合計 100 重量%としてなるポリエステル樹脂組成物

(2)(A) 固有粘度 0.35 以上のポリエチレンテレフタレート 20 重量%以上

(B) 分子量 900 以上のポリグリシジルメタアクリレート 0.01~10 重量%

(C) 強化材 0~60 重量%

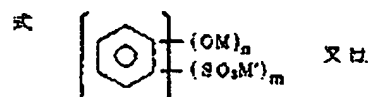


(式中の M 及び M' は同一又は相異なるアルカリ金属、n 及び m は 1 又は 2 である。)

で表される化合物を 0.05~5 重量%含有するポリエチレンテレフタレート

である特許請求の範囲第 1 項配液のポリエステル樹脂組成物

(4)(A) 成分のポリエチレンテレフタレートが一般



## 特開昭62-149746 (2)

り会属、 $n$  及び  $m$  は 1 又は 2 である。) )

て表される化合物を 0.05～5 重量%含有する  
ポリエチレンテレフタレート

である特許請求の範囲第 2 項記載のポリエステル樹脂組成物

## 3 発明の詳細を説明

(産業上の利用分野)

本発明は、成形加工時耐熱安定性に優れ、バリを著しく抑制できた成形品を与える新規なポリエステル樹脂組成物に関する。

(従来の技術とその問題点)

ポリエチレンテレフタレートは、機械的性質、耐熱性、電気的性質、耐薬品性に優れており、繊維、フィルム、ボトル等にはエンジニアリングプラスチックとして多くの製品に使用されている。しかしながら特にエンジニアリングプラスチック用途において分割型の会型を使用する押出成形や射出成形では、金型内に溶融樹脂が充填される時、溶融粘度が低い場合特に、会型の合せ目に樹脂が沾げる現象が起り、でき上がった成形品はバリを

極めて成形加工がむづかしい樹脂になつてゐる。このような欠点を解決するために、例えば特開昭 53-42240 号公報には、溶融粘度を高める方法として、ポリエチレンテレフタレートに、トリグリシジルイソシアモレートとアクリル酸を配合する例が開示されている。しかしながらこのような化合物を使用する場合、低い加工温度と短かい溶融時間では確かに効果があるが、例えばガラス繊維等のような強化材入樹脂を混練して樹脂化する場合、剪断熱の発生により加工温度は、押出機バレル温度の設定よりかなり高くなり 300℃ を越えようと、配合物の分解が起り、結果的には組成物全体の分解を促進させてしまうことがある。

又、成形部品の経路短小化の中射出成形機の可動化容量に対し射出容量の割合が小さくなりつつある。このことは、射出成形機内で樹脂が滞留し、

つけたままの成形品が得られる。このような成形品は、成形品自体の物性に悪影響はないが、外観上成形品 1 個づつバリを削らなければならない、極めて多くの労力を要する。又削り跡が残り商品価値を低下させることになる。

尚、小さい部品においてはバリ取りもむづかしく、バリの発生した成形品は不良品になることさえある。

最近ポリエチレンテレフタレートは、結晶性を改良するため、結晶化促進剤として、例えば、特公昭 55-47058 号公報にはネオペンチルグリコールの安息香酸エステル、特開昭 57-182450 号公報にはカプロラク톤の安息香酸エステルなど、低分子量化合物の配合剤が開示されている。そのためポリエチレンテレフタレート自身がポリアミド樹脂や、同じポリエステルのポリブチレンテレフタレート等とは異なり、元来溶融粘度が低い性質と相俟つて、極めて溶融粘度の低い組成物になつてゐるため一層バリの発生が容易に起りやすくなつた。その結果ポリエチレンテレフタレートは、

ステル型エポキシを配合する例が開示されている。しかしながらこのような化合物は、溶融混練する時に分散性が悪く、不均一に分散するため溶融粘度の差が起る。このような現象は、エポキシ基の反応性が極めて速いため樹脂中へ分散が完了する前に配合剤自身が架橋反応を起すためと思われる。更に配合剤自身が架橋反応を起すことにより黄色の粒子として見え外観上からも好ましくない。このためポリエチレンテレフタレート本来の優れた機械的性質や結晶性を損なうことなく成形加工時に発生するバリを抑制又は防止することが強く求められているのが実情である。

(問題点を解決するための手段)

本発明者らは、このような事情に鑑み、ポリエチレンテレフタレートについて、機械的性質や結晶性を損なわずに配合物の粘度を下げ、バリを抑制する

特開昭62-149746 (3)

(1)(A) 固有粘度 0.35 以上のポリエチレンテレフタレート 30 重量%以上

(B) 分子量 900 以上のポリグリシジルメタアクリレート 0.01~10 重量%

(C) 強化材 0~69 重量%

を配合して合計 100 重量%としてなるポリエステル組成物。

(2)(A) 固有粘度 0.35 以上のポリエチレンテレフタレート 20 重量%以上

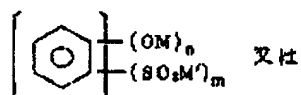
(B) 分子量 900 以上のポリグリシジルメタアクリレート 0.01~10 重量%

(C) 強化剤 0~60 重量%

(D) 分子量 2000 以上の脂肪族ポリエステル 1~10 重量%

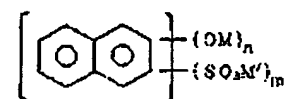
を配合して合計 100 重量%としてなるポリエステル組成物。

(3)(A) 成分のポリエチレンテレフタレートが一般式



であれば良く、この範囲内において他の酸成分及び／又はグリコール成分を共重合していても良い。得られる変性ポリエチレンテレフタレートのフェノール／テトラクロロエタン(6/4 重量比)混合溶液中 35℃で求めた固有粘度は、0.35 以上が好ましく、0.45 以上が更に好ましい。上述のポリエチレンテレフタレートは、通常の製造方法、例えば熔融重縮合反応、又はこれと固相重縮合反応と組合せた方法等により容易に製造できる。

(B)成分として用いられるポリグリシジルメタアクリレートは、少なくとも分子量 900 以上必要で、好ましくは 3000 以上である。上記(B)成分の配合量は全組成中 0.01~10 重量%であり、好ましくは 0.1~5 重量%である。配合量が 0.01 重量%未満では、バリを抑制する成分を溶解粘度を高められず、10 重量%を超えると逆に溶解粘度が上がり

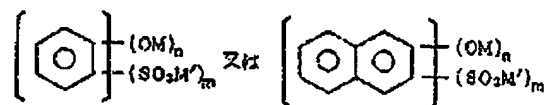


(式中の M 及び M' は同一又は相異なるアルカリ金属、n 及び m は 1 又は 2 である。)

で表わされる化合物を 0.05~5 重量%含有するポリエチレンテレフタレート

である上記第(1)又は第(2)項記載のポリエステル樹脂組成物を提供する。

本発明において、(A)成分として用いられるポリエチレンテレフタレートは、一般式



(式中の M 及び M' は同一又は相異なるアルカリ金属、n 及び m は 1 又は 2 である。)で表わされる化合物 0~5、好ましくは 0.05~5、さらに好ましくは 0.1~2 重量%を含有し、少なくとも 80 モル%以上、好ましくは 90 モル%以上のエチレンテレフタレートの繰り返し単位を含むポリエステル

線の存在下でラジカル重合により容易に製造できる。

本発明において(B)成分は必須構成要件ではないが、(C)成分として必要に応じて用いられる強化材は、ガラス繊維、カーボン繊維、アルミナ繊維、アスベスト繊維、ワオラストナイト、チタン酸カリウム繊維、アラミド繊維等強化作用を発現するものであれば良く、強化作用を発現するためには、L/D が 10 以上の繊維が好ましい。価格や強化作用発現の面からガラス繊維やカーボン繊維が好ましく、ガラス繊維が特に好ましい。

上記(C)成分を配合する場合の配合量は、全組成中 50 重量%以下であり、好ましくは 5~55 重量%、更に好ましくは 10~45 重量%である。

(D)成分として用いられる脂肪族ポリエステルは、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、

## 特開昭62-149746(4)

1,4-ジクロヘキサジメタノール、ポリカプロラクトン、3-メチル-1,5-ペンタンジオール等のグリコールとからなるポリエステルを挙げることができる。特に好ましいポリエステルの例としては、ポリブチレンアジペート、ポリプロピレンセバケート、ポリブチレンセバケートを挙げることができる。これらのポリエステルは単独で用いても良く、或いは2種以上を併用しても良い。これらのポリエステルの分子量は、成形加工時のガス発生や成形部品からの揮発性等から、少なくとも2000以上が必要であり、好ましくは4000以上である。上記の成分の配合量は全組成中1~10重量%であり、好ましくは2~8重量%である。配合量が1重量%未満では、90℃以下の金型温度で充分な結晶性を有する成形品を得ることが困難であり、熱変形温度の低い成形品しか得られない。10重量%を超えると、耐熱性が低下して機械的性質の劣った成形品となるため好ましくない。その他本発明の組成物には、密着性を抑えるのに充分な量のハロゲン系難燃剤とアンチモン化合物

を配合できる。ハロゲン系難燃剤としては、ブカブロムジフエニルエーテル、ブロム化ポリスチレン、ブロム化架橋ポリスチレン、ブロム化ポリカーボネート、ブロム化エポキシ樹脂、ブロム化フエノキシ樹脂、ブロム化(ビスフエノールム/シアモール酸)ポリマー等であり、アンチモン化合物としては、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、トリフエニルアンチモン、アンチモン酸ソーダ等が挙げられる。

更に本発明の組成物には、その実用性を損なわない範囲で、タルクやマイカ等の充填剤、紫外線安定剤、酸化防止剤、熱安定剤、離型剤や着色剤を配合することができる。

本組成物は、従来から普通に使用されている金型温度180℃以上では勿論のこと、90℃以下の低い金型温度での射出成形条件でも結晶化が充分進み、引張り強さやアイソット衝撃強度等の機械的性質や熱変形温度に優れ、成形加工において、極めてバリ発生の少ない成形品が得られるようになった。

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明の技術的範囲はこれらの実施例により限定されるものではない。例中「部」及び「%」は「重量部」及び「重量%」を示す。

参考例1 ポリエチレンテレフタレートとの重合  
テレフタル酸ジメチル100部、エチレングリコール71部、p-フエノールスルホン酸ジナトリウム又は2-ナフトール-6-スルホン酸ジナトリウム0~1部、酢酸マンガンド水塩物0.05部、三酸化アンチモン0.05部を反応器に仕込み、窒素気流下180~200℃で3時間エステル交換反応を行った。大部分のメタノールを留出させた後、トリメチルホスフェート0.03部を加え、次に260℃に昇温減圧し、0.5mmHgの真空下260℃で3時間重合反応を行った。得られたポリマーは白色で、融点が260℃(DSC法パーキンエルマ20型)、

ール141部、テトラプロピルチタネート0.05部を反応器に仕込み、窒素気流下160~210℃で3時間エステル交換反応を行った。大部分のメタノールが留出した後、260℃に昇温減圧して、0.6mmHgの真空下3時間重合反応を行った。融点45℃(DSC法パーキンエルマ20型)、固有粘度0.35のポリエステルを得た。以下このポリマーをポリエステル(A)と云う。

同様にセバシン酸ジメチルと1,2-プロピレングリコールを反応させて融点25℃、固有粘度0.3のポリマーを得た。以下このポリマーをポリエステル(B)と云う。

参考例3 ポリクリシジルメタアクリレートとの重合  
メンセン1と中核クリシジルメタアクリレートモノマー2セルと、触媒としてアジビスイソブチロニトリル(AIBN)を0.01mol加え、70~90℃

特開昭62-149746 (5)

白色で分子計 10000 (GPC 法) であった。

实施例 1~7、比较例 1~2

第1表に示す組成に計量した後、回転式ドラム式ブレンダーで10分間混合した後、70%φベン  
ト式単独押出機のホッパーに投入し、バレル温度  
260-280-280℃で融剤混練後ペレットにした。  
得られたペレットを140℃で5時間減圧乾燥後、  
IS-150B（東芝機械製）射出成形機で90×66  
×1mmの平板金型を用いて、シリンダー温度285-  
280-280-280℃、射出圧力600~1000 kg/cm<sup>2</sup>、  
成形サイクル30秒、金型温度85℃で充填不足  
にならない射出圧力に、更にその圧力にもを加え  
た圧力で成形を行ない、得られた成形品のバリの  
出具合を観察した。又同じ成形機でASTM1号メ  
ンベルとタンザクの成形を行つた。得られた試験片  
を使用して、ASTM D638に準じて引張り強さを、  
ASTM D256に準じて、ノッチ付Iso4衝撃強度を、  
ASTM D648に準じて18.6 kg/cm<sup>2</sup>荷重下の熱変形温  
度を測定した。以下同様に評価した結果を比較例  
と共に第1表に示した。

パリの発生は次に示す4段階で評価した。

A: ベリは認められたい。

B: ゲート附近に多少バリの発生が認められる。

○：全周間にバリの発生が認められる。

以下余自

实施例 8~9、比较例 3

実験例 1 ~ 7 に示した方法に準じて得られた樹脂を評価した結果を比較例 3 と共に図 2 換に示した。

以下余自

表 1

ポリグリン ジルメタク クリレート ※※※	ガラス転移 温度	引張り強さ ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )	Tac伸縮率 { ノック付 } ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )	熱変形温度 ( $18.05^\circ/\text{cm}^2$ ) ( $^\circ\text{C}$ )	比重
0.01	0	750	2.0	75	0
0.5	0	800	2.2	80	B
1	0	850	2.5	90	A
10	0	1100	4.0	116	A
1	30	1400	9.0	170	A
1	30	1450	10.0	200	A
1	30	1500	10.0	210	A
0	0	700	2.0	70	0
0	90	1350	8.0	140	0

—ルース・ハンセン、ロトリウムイオン含有したポリエチレンテレフタレート  
—ルース・ハンセン、ジニトロリウムを1%含有したポリエチレンテレフタレート  
0000のポリグリッド、メスバークリレト  
出39NA,429（旭アパイヤーズ製）



特開昭62-149746 (6)

図 2 表

	PBT	ポリグリッド ルミナク レート	強化材 重量	引張り強さ ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )	1000 衝撃強度 (ノッチ付) ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )	熱変形温度 ( $18.6\text{kg}/\text{cm}^2$ ) ( $^{\circ}\text{C}$ )	バリ
実施例 8	69	分子重 2000 1	30	1400	9.0	200	B
" 9	69	分子重 10000 1	30	1450	9.5	200	A
比較例 3	69	分子重 142 1	30	1359	8.0	140	C

※ ポリエーテルスルホン酸ピナトリウム 0.5% 含有したポリエチレンテレフタレート  
 樹脂 ガラス繊維 0.3MA429 (超ファイバーグラス製)

図 3 表

ポリグリッド ルミナク レート 中%	ガラス 繊維	ポリエスチレン	引張り強さ ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )	1000 衝撃強度 (ノッチ付) ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )	熱変形温度 ( $18.6\text{kg}/\text{cm}^2$ ) ( $^{\circ}\text{C}$ )	バリ
1	30	ポリエスチレン 6	1400	9.5	205	A
1	30	ポリエスチレン 1	1450	10.0	215	A
1	30	ポリエスチレン 5	1500	11.0	230	A
1	30	ポリエスチレン 10	1000	7.5	235	A
1	0	ポリエスチレン 5	750	2.0	100	A
1	30	ポリエスチレン 5	1500	11.0	235	A
1	30	ポリエスチレン 5	1300	8.5	230	C

ルミナク樹脂ピナトリウム 0.5% 含有したポリエチレンテレフタレート  
 3000 のポリグリッドルミナクレート

実施例 10～15、比較例 4

実施例 1～7 に示した方法に準じて得られた樹脂を評価した結果を比較 4 と共に図 3 表に示した。

以下余白

実施例 16

実施例 11 に基づいて、ガラス繊維の代りに、3 ミリメートルの長さのマルチフィラメントのカーボン繊維を 30% 配合した樹脂を成形評価した結果、引張り強さ  $1600\text{kg}/\text{cm}^2$ 、1000 衝撃強度 (ノッチ付)  $15\text{kg}/\text{cm}^2$ 、熱変形温度 ( $18.6\text{kg}/\text{cm}^2$ )  $235^{\circ}\text{C}$  の物性を示し、バリの発生は全く認められなかった。

特許出願人 旭化成工業株式会社

特開昭62-149746-(7)

手続補正書(自願)

昭和61年3月12日

特許庁長官 中 賀 進 郎 殿

1. 事件の表示 昭和60年特許願第 290762 号

2. 発明の名称

ポリエステル組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(003) 旭化成工業株式会社

代表取締役社長 世古真良



4. 補正の対象

明細書の「特許請求の範囲」及び  
「発明の詳細な説明」の欄

6. 同、同頁第18行の次に、以下の文を挿入する。

「本発明の組成物には、各種の公知の強化材を配合することができる。用いられる強化材としては例えば、ガラス繊維、カーボン繊維、アルミナ繊維、アスベスト繊維、ウオラストナイト、チタン酸カリウム繊維、アラミド繊維等強化作用を発現するものであれば良く、強化作用を発現するためには、L/D（繊維長／繊維径）が10以上の繊維が好ましい。価格や強化作用発現の面からガラス繊維やカーボン繊維が好ましく、ガラス繊維が特に好ましい。

強化材の配合量は、本発明の成分の合計量(A)+(B)又は(A)+(B)+(C) 100重量部に対し

5. 補正の内容

1. 特許請求の範囲を別紙の通り補正する。
2. 明細書第7頁第1行～16行を削除し代わりに次の文を挿入する。

「(1) (A) 固有粘度0.35以上のポリエチレンテレフタレート90～99.99重量%  
(B) 分子量900以上のポリグリシジルメタアクリレート0.01～10重量%  
からなるポリエステル樹脂組成物。  
(2) (A) 固有粘度0.35以上のポリエチレンテレフタレート80～98.99重量%  
(B) 分子量900以上のポリグリシジルメタアクリレート0.01～10重量%  
(C) 分子量2000以上の脂肪族ポリエステル1～10重量%  
からなるポリエステル樹脂組成物。」

3. 同、第10頁第3～14行を削除する。
4. 同、同頁第15行「(B)」を「(C)」に訂正する。
5. 同、第11頁第12行「(B)」を「(C)」に訂正する。

特許請求の範囲

- (1) (A) 固有粘度0.35以上のポリエチレンテレフタレート90～99.99重量%  
(B) 分子量900以上のポリグリシジルメタアクリレート0.01～10重量%  
からなるポリエステル樹脂組成物  
(2) (A) 固有粘度0.35以上のポリエチレンテレフタレート80～98.99重量%  
(B) 分子量900以上のポリグリシジルメタアクリレート0.01～10重量%  
(C) 分子量2000以上の脂肪族ポリエステル1～10重量%  
からなるポリエステル樹脂組成物  
(3) (A) 成分のポリエチレンテレフタレートが一般式



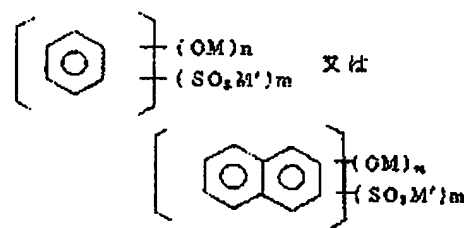
特開昭 62-149746 (8)

(式中の  $M$  及び  $M'$  は同一又は相異なるアルカリ金属、 $n$  及び  $m$  は 1 又は 2 である。)

で表される化合物を 0.05 ～ 5 重量% 含有するポリエチレンテレフタレート

である特許請求の範囲第 1 項記載のポリエステル樹脂組成物

(4) (A) 成分のポリエチレンテレフタレートが一般式



(式中の  $M$  及び  $M'$  は同一又は相異なるアルカリ金属、 $n$  及び  $m$  は 1 又は 2 である。)

で表される化合物を 0.05 ～ 5 重量% 含有するポリエチレンテレフタレート

である特許請求の範囲第 2 項記載のポリエステル樹脂組成物